

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-318909

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26 5/30		6956-2H 6956-2H 6956-2H	B 4 1 M 5/ 18	Q 1 0 1 C 1 0 8
審査請求 未請求 請求項の数1(全 13 頁)				

(21)出願番号 特願平4-123679

(22)出願日 平成4年(1992)5月15日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 福重 裕一

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 感熱記録材料

(57)【要約】

【目的】 地肌が白色に近い上、赤外レーザービームによって露光し、熱現像により画像形成を行うことができる感熱記録材料を提供すること。

【構成】 支持体上に、少なくとも電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセル、並びに重合性基を有する電子受容性化合物及び光重合開始剤を含む光硬化性組成物を含有する塗液を塗布・乾燥して設けた記録材料において、該光重合開始剤が600nm以上に感光性を有する近赤外吸収性重合開始剤であることを特徴とする赤外レーザー記録用感熱記録材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、少なくとも電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセル、並びに重合性基を有する電子受容性化合物及び光重合開始剤を含む光硬化性組成物を含有する塗液を塗布・乾燥して設けた記録材料において、該光重合開始剤が600nm以上に感光性を有する近赤外吸収性重合開始剤であることを特徴とする赤外レーザー記録用感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は感熱記録材料に関し、特に赤外レーザービームを利用して記録する感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来技術】支持体上に感熱発色層を設けた感熱記録材料の表面にサーマルヘッドを密着走査させ、熱エネルギーを感熱発色層に直接若しくは保護層を通して伝えることによって発色画像を記録する感熱記録方式は広範囲に知られており、ファクシミリやプリンターなどに適用されている。

【0003】しかしながら、このような感熱記録方法においては、サーマルヘッドを感熱記録材料に密着させて走査させるために、サーマルヘッドが摩耗したり、サーマルヘッド表面へ感熱記録材料の成分がカスとなって付着することにより記録画像が正しく得られない場合が生じ、又、サーマルヘッドが破壊されるという問題が生じやすい。

【0004】又、このようなサーマルヘッドを用いた感熱記録方式には、サーマルヘッドの構造上の特質から発熱素子の加熱冷却の高速制御や発熱素子密度を大きくする上で限界があるために、高速記録や高密度、高画質記録には限度があるという欠点があった。

【0005】サーマルヘッドを用いる感熱記録方式の上記の如き問題点を解決するために、光重合性組成物と感熱発色材料を用いて、光露光後に一様加熱現像することにより可視画像を形成する方法が知られている。これは、電子供与性無色染料を内包するマイクロカプセル及び重合性エチレン基を有する電子受容性化合物と光重合開始剤の組み合わせにより達成されている。これらの系で用いられている光重合開始剤は450nm以下で感光するものが殆どである。一方、近年の著しいレーザー技術の進歩に伴い、レジストのパターニング及び製版など、種々の記録をレーザー光、とりわけ安価で小型の半導体レーザー光を用いて行うことが要望されている。しかしながら、この半導体レーザー光は600nm以下とはならないことから、従来の光重合開始剤を感光できない。

【0006】ところが、最近、近赤外域に最大吸収を有するシアニン色素と有機ホウ素からなる化合物が、光吸収を伴ってラジカルを発生し、モノマーを重合硬化する

ことが報告されるに至り、近赤外吸収性重合開始剤の研究が活発に行われるようになった。

【0007】本発明者等は、非接触で記録することができる上に地肌が白色に近く、高品位の感熱記録材料を得べく鋭意検討した結果、支持体上に、少なくとも電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセル、並びに重合性基を有する電子受容性化合物及び光重合開始剤を含む光硬化性組成物を含有する塗液を塗布・乾燥して設けた記録材料で、該光重合開始剤が600nm以上に感光性を有する近赤外吸収性重合開始剤を用いると赤外レーザービームによって光露光でき、その後全面加熱により良好な画像を得ることができることを見出し本発明に到達した。

【0008】従って、本発明の目的は、レーザービームによって良好な画像を高品位で記録することができる感熱記録材料を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記の目的は支持体上に、少なくとも電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセル、並びに重合性基を有する電子受容性化合物及び光重合開始剤を含む光硬化性組成物を含有する塗液を塗布・乾燥して設けた記録材料において、該光重合開始剤が600nm以上に感光性を有する近赤外吸収性重合開始剤であることを特徴とする赤外レーザー記録用感熱記録材料によって達成された。

【0010】本発明に係わる電子供与性無色染料にはトリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ロードミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、フルオレン系化合物など各種の化合物がある。フタリド類の具体例は、米国再発行特許明細書第23024号、米国特許明細書第349111号、同第3491112号、同第3491116号及び同第3509174号、フルオラン類の具体例は、米国特許明細書3624107号、同第3627787号、同3641011号、同第3462828号、同第3681390号、同第3920510号、同第3959571号、スピロピラン類の具体例は、米国特許明細書3971808号、ヒリジン系およびピラジン系化合物類は米国特許明細書3775424号、同第3853869号、同第4246318号、フルオレン系化合物等に記載されている。

【0011】本発明における、重合性基を有する電子受容性化合物は、1分子中に電子受容性基及びエチレン性不飽和結合を有するモノマーであれば特に限定されるものではない。

【0012】本発明で使用する重合性基を有する電子受容性化合物は、ヒドロキシ基を有する安息香酸のメタクリロキシエチルエステル（特開昭63-173682

号)、アクリロキシエチルエチルエステル、ヒドロキシ基を有する安息香酸とヒドロキシメチルスチレンとのエステル(特開昭59-83693号、特開昭60-141587号及び特開昭62-99190号)、ヒドロキシスチレン(欧州特許29323号)、ハロゲン化亜鉛のN-ビニルイミダゾール錯体や特開昭63-317558号に記載されているモノマー、また特願平2-156381記載の3-ハロ-4-ヒドロキシ安息香酸エステル、特願平2-150319記載のレゾルシン酸エステル誘導体、特願平3-333774記載の重合性フェノール誘導体、特願平4-30961記載のスルホニルフェノール誘導体等が挙げられる。

【0013】上記重合性基を有する電子受容性化合物の具体例としては、例えば4-ヒドロキシ安息香酸-(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル、2,4-ジヒドロキシ安息香酸-(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル、2,4-ジヒドロキシ安息香酸ビニルベンジルエステル、2,4-ジヒドロキシ安息香酸-(3-メタクリロイルオキシプロピル)エステル、2,4-ジヒドロキシ安息香酸-(4-メタクリロイルオキシブチル)エステル、2,4-ジヒドロキシ安息香酸-(6-メタクリロイルオキシヘキシル)エステル、2,4-ジヒドロキシ-6-メチル安息香酸ビニルベンジルエステル、 β -メタクリロイルオキシエトキシサリチル酸及びその亜鉛塩、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸ビニルフェネチルエステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-アクリロイルオキシエチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(3-メタクリロイルオキシプロピル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(3-アクリロイルオキシプロピル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(4-メタクリロイルオキシブチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(6-メタクリロイルオキシヘキシル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(6-アクリロイルオキシヘキシル)エステル、3-フロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(6-メタクリロイルオキシヘキシル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-[2-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)エチル]エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-[2-(4-(β -メタクリロイルオキシエトキシ)フェノキシ)エチル]エステル、2-クロロ-4-(2-(β -メタクリロイルオキシエトキシ)エチルスルホニル)フェノール、2-クロロ-4-(6-メタクリロイルオキシヘキシルスルホニル)フェノール、2-クロロ-4-(8-メタクリロイルオキシオクタルスルホニル)フェノール；

【0014】 β -メタクリロキシエチルオルセリネート、 β -アクリロキシエチルオルセリネート；メタクリ

ロキシメチルフェノール、アクリロキシメチルフェノール、 β -メタクリロキシエトキシフェノール、 β -アクリロキシエトキシフェノール、 β -ヒドロキシエトキシカルボニルフェノール、3- β -ヒドロキシエトキシフェノール、3,5-ジスチレンスルホン酸アミドフェノール、 β -メタクリロキシエチル- β -レゾルシネート、 β -アクリロキシエチル- β -レゾルシネート、 β' -メタクリロキシエチル- β -レゾルシネート；ヒドロキシスチレンスルホン酸-N-エチルアミド、 β -メタクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベンゾエート、 β -アクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベンゾエート、 β -メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシベンゾエート； β -メタクリロキシエトキシジヒドロキシベンゼン、 β -メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシシナメート、 β -アクリロキシエチル-p-ヒドロキシシナメート；

【0015】メタクリルアミドプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、ビニルベンジルオキシフタル酸、メタクリロキシエトキシフタル酸、アクリロキシエトキシフタル酸、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、アクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、 γ -スチレンスルホニルオキシ- β -メタクリロキシプロパノカルボン酸、ビニロキシエチルオキシ安息香酸、 β -メタクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、 β -アクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、スチレンスルホニルアミノサリチル酸、 β -メタクリロキシエトキシサリチル酸、 β -アクリロキシエトキシサリチル酸、 γ -アクリロキシプロピル- α -ヒドロキシエチルオキシサリチル酸、N, N'-ジ- β -メタクリロキシエチルアミノサリチル酸、N, N'-ジ- β -アクリロキシエチルアミノサリチル酸、N, N'-ジ- β -メタクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸、N, N'-ジ- β -アクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸等及びこれらの亜鉛金属塩等の金属塩を挙げることができる。

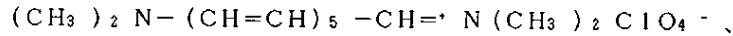
【0016】本発明において使用する600nm以上の光(レーザー光)に感光する重合開始剤としては、可視光領域における光の吸収が少なく、赤外線領域の光の波長の吸収が特に高い有機カチオン色素類と有機ホウ素類とからなる錯体が好ましい。

【0017】上記色素としては、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、ビリリウム系・チオビリリウム系色素、アズレニウム系色素、スクワリリウム系色素、N i、Cr等の金属錯塩系色素、ナフトキノ系・アントラキノ系色素、インドフェノール系色素、インドアニリン系色素、トリフェニルメタン色素、トリアリルメタン系色素、アミニウム系・ジインモニウム系色素、ニトロソ化合物等を挙げることができる。これらの中でもとくに近赤外光を発振する半導体レーザーが実用化されて

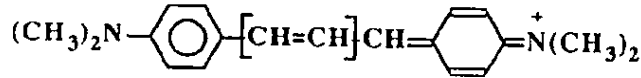
いる観点から、波長が700nm～900nmの近赤外領域の光の吸収率が高いものを使用することが好ましい。これらの具体例としては下記の式で表される色素を*

* 挙げることができる。

【0018】(1) シアニン系色素：



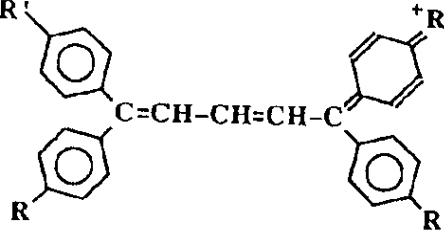
【化1】



(ただし、nは2又は3である)、

【0019】

【化2】



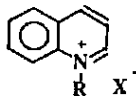
(ただし、Rは水素原子又は $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 R' は $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ である)、

A-($\text{CH}=\text{CH}$)_n-CH=B

ただし、Aは下記の式で表される基であり、

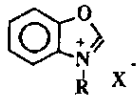
【0020】

【化3】



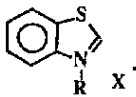
【0021】

【化4】



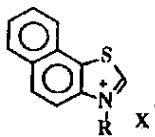
【0022】

【化5】



【0023】

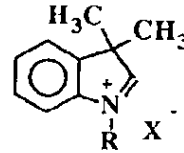
【化6】



【0024】

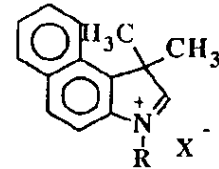
【化7】

※
10



【0025】

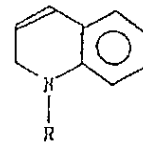
【化8】



又、Bは下記の式で表される基であり、

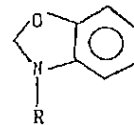
【0026】

【化9】



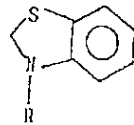
30 【0027】

【化10】



【0028】

【化11】



40

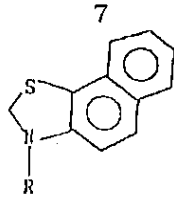
【0029】

【化12】

※50

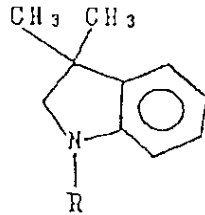
(5)

特開平5-318909



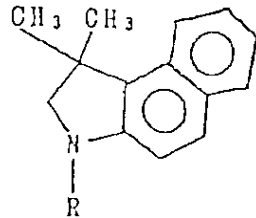
【0030】

【化13】

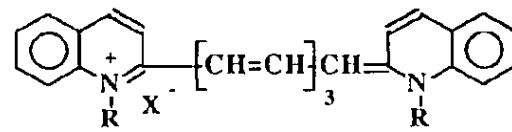


【0031】

【化14】



10

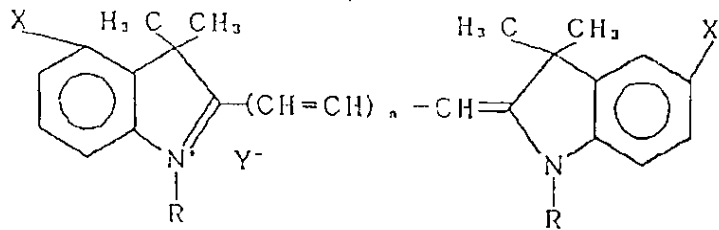


(ただし、Rはアルキル基であり、Xはハロゲン原子である)、

【0033】

【化16】

20

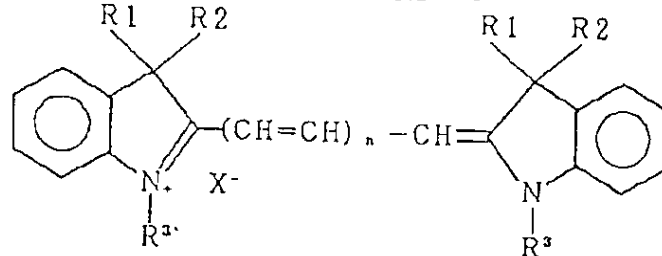


(ただし、Rは置換又は未置換のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基であり、Xは水素原子又はハロゲン原子であり、Yはハロゲン、パークロレート、置換または未置換のベンゼンスルホネート、パラトルエンスルホネート、メチルスルフェート、エチルスルフェート、ベ※

※ンゼンカルボキシレート、メチルカルボキシレート又はトリフルオロメチルカルボキシレートであり、nは0～3の整数である)、

【0034】

【化17】

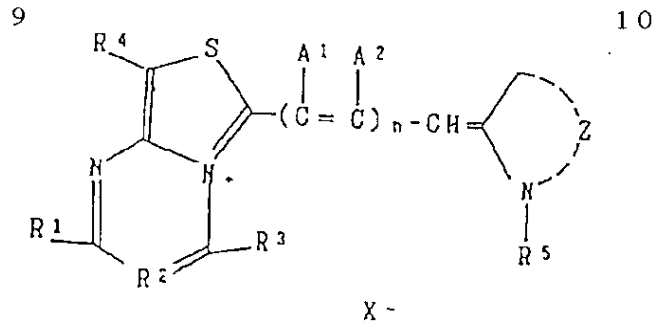


(ただし、R¹、R²及びR³はそれぞれ置換又は未置換のアルキル基であって、互いに同じであっても異なってもよく、X⁻は過ハロゲン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン又は有機ホウ素イオンであり、nは0～3の整数である。インドレニン環の4位、5位、6位及び7位のうち少なくとも一つにはハロゲン原子が存在 ★50

★し、場合によっては他の位置に更にハロゲン原子が存在しても良い。又、場合によりベンゼン環はアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アリル基又はアルカリカルボニル基で置換されていてもよい)、

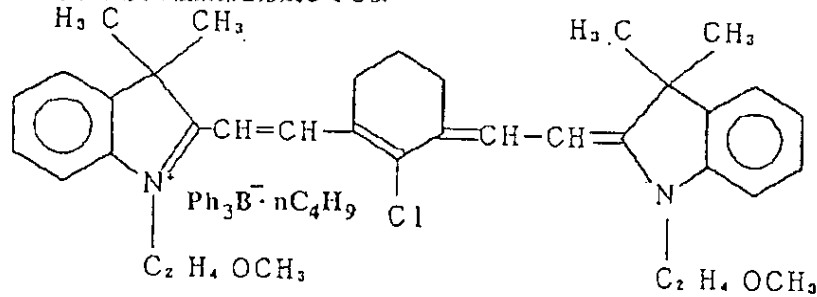
【0035】

【化18】



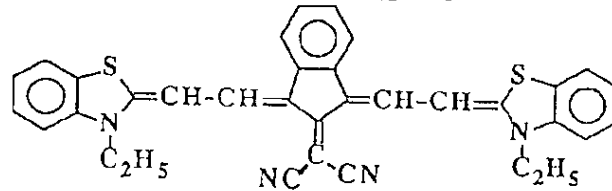
(ただし、A¹ 及び A² はそれぞれ水素原子又は置換基、Zは五員の複素環を形成するのに必要な原子団、R¹ ~ R⁴ はそれぞれ水素原子又は置換基であり、R⁵ は置換基であってもZと共に六員の複素環を形成してもよ*

【化19】



【0036】

※ ※【化20】



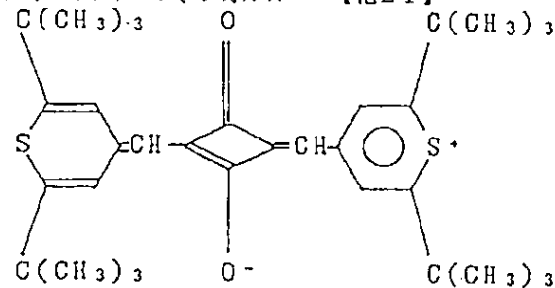
化学式 $\Phi-L=\Psi$ (X^-)。

(ただし、 Φ 及び Ψ はそれぞれ芳香族環が縮合しているもよいインドール環残基、チアゾール環残基、オキサゾール環残基、セリナゾール環残基、イミダゾール環残基又はピリジン環残基、Lはモノカルボシアニン、ジカル★

30★ボシアニン、トリカルボシアニン又はテトラカルボシアニンを形成するための連結基であり、mは0又は1である)。

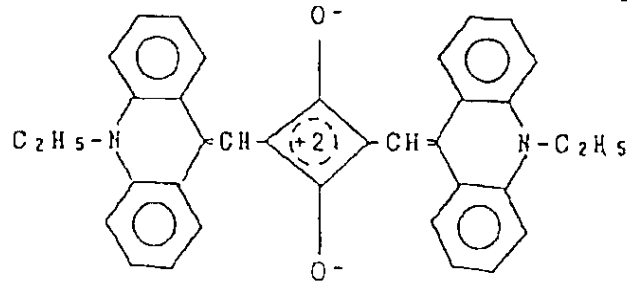
【0037】(2)スクワリウム系色素：

【化21】



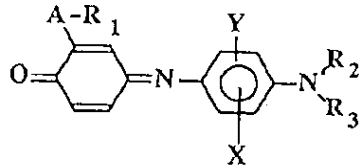
【0038】

☆☆【化22】



【0039】(3) アズレニウム系色素：

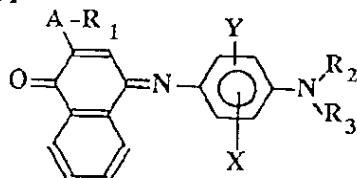
【化23】



(ただし、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 及び R^6 と R^7 の組み合わせのうち少なくとも一つの組み合わせで置換若しくは未置換の複素環又は脂肪族環による環を形成し、該環を形成しないときの R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機残基であり、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 及び R^6 と R^7 の組み合わせのうち少なくとも一つの組み合わせで置換若しくは未置換の芳香族環を形成してもよい。Aは二重結合によって結合した二価の有機残基であり、 Z^- はアニオン残基である。なお、アズレン環を構成する少なくとも一つの炭素原子が窒素原子で置き換えられてアザアズレン環となってもよい)。

【0040】(4) インドフェノール系色素：

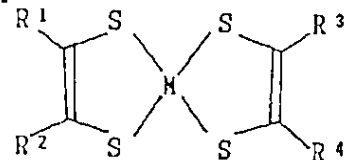
【化24】



10* (ただし、X及びYはそれぞれ水素原子、アルキル基、アシルアミノ基、アルコキシ基又はハロゲン原子であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水素原子、 $C_1 \sim C_{20}$ の置換又は未置換のアルキル基、アリール基、複素環又はシクロヘキシル基であり、Aは $-NHCO-$ 又は $-CONH-$ である)。

【0041】(5) 金属錯塩系色素：

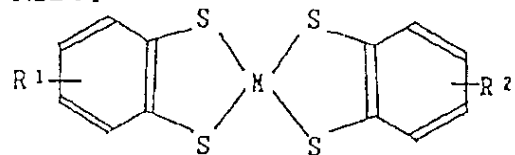
【化25】



(ただし、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれアルキル基又はアリール基であり、Mは二価の遷移金属原子である)。

【0042】

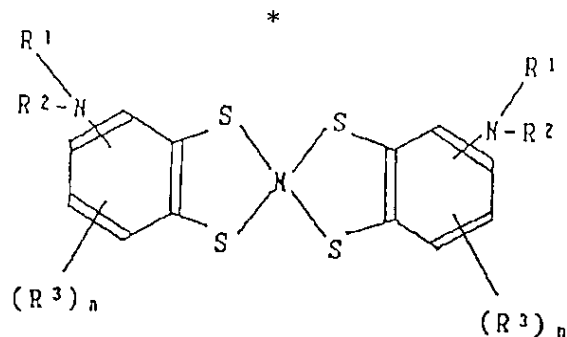
【化26】



(ただし、 R^1 及び R^2 はそれぞれアルキル基又はハロゲン原子であり、Mは二価の遷移金属原子である)。

【0043】

【化27】



(ただし、 R^1 及び R^2 はそれぞれ置換又は未置換のア※50※ルキル基又はアリール基であり、 R^3 はアルキル基、ハ

13

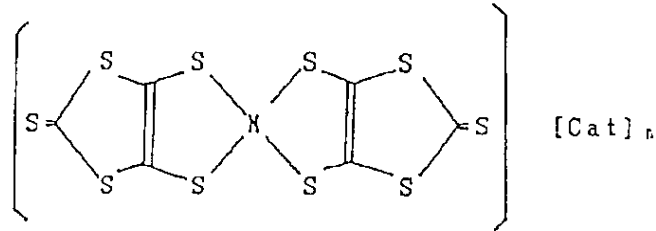
14

ロゲン原子又は-N(R⁴)-R⁵基(ここで、R⁴及びR⁵はそれぞれ置換又は未置換のアルキル基又はアリール基である)であり、Mは遷移金属原子、nは0~3*

*の整数である)、

【0044】

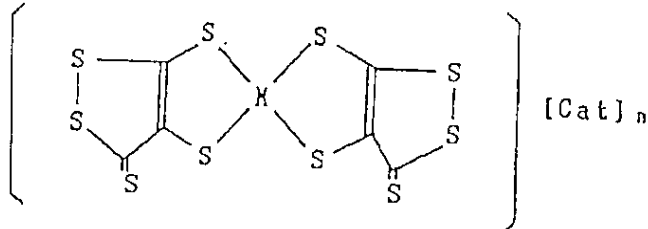
【化28】



(ただし、[Cat]は錯塩を中性ならしめるために必要な陽イオンであり、MはNi、Cu、Co、Pd又はPtであり、nは1又は2である)、

※【0045】

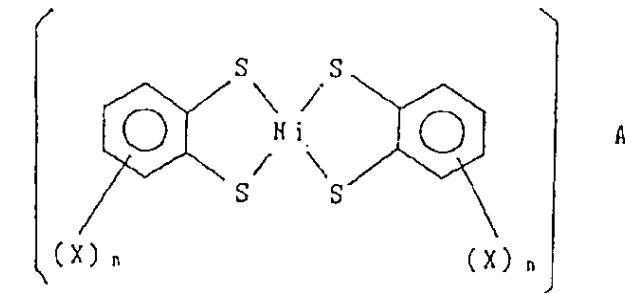
【化29】



(ただし、[Cat]は錯塩を中性ならしめるために必要な陽イオンであり、MはNi、Cu、Co、Pd又はPtであり、nは1又は2である)、

★【0046】

【化30】

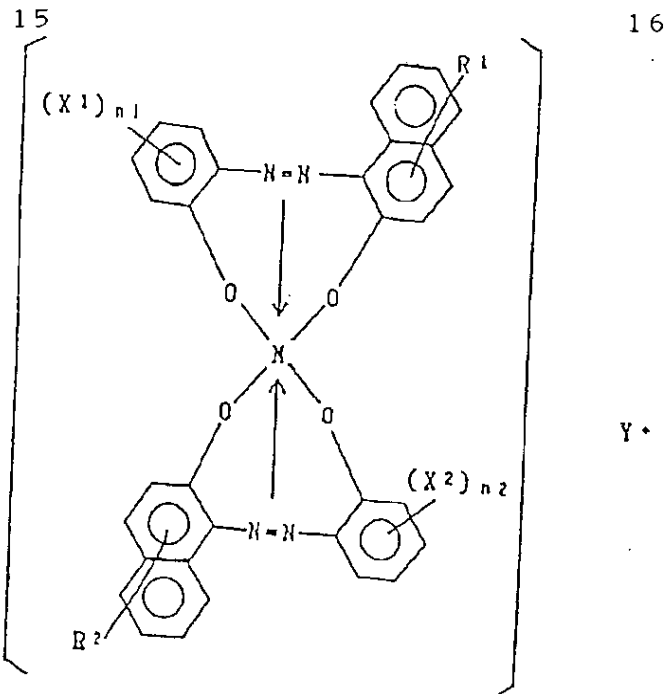


(ただし、Xは水素原子、酸素原子又はメチル基であり、nは1~4の整数であり、Aは第四級アンモニウム基である)、

☆【0047】

【化31】

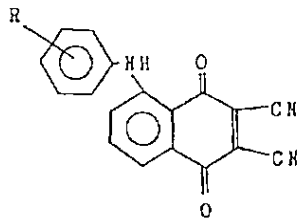
☆



(ただし、X¹ 及び X² はそれぞれニトロ基及び／又はハロゲン原子であり、n¹ 及び n² はそれぞれ1～3の整数、R¹ 及び R² はそれぞれアミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基（置換ベンゾイルアミノ基を含む）であり、X¹ と X²、n¹ と n² 及び R¹ と R² はそれぞれ互いに同じであっても異なってもよく、MはCr又はCo原子であり、Yは水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アンモニウム（置換脂肪族アンモニウムを含む）又は脂環族アンモニウムである）。

【0048】(6) ナフトキノン系、アントラキノン系色素：

【化32】

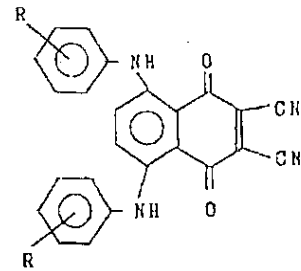


(ただし、Rは水素原子、アルキル基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基である)。

【0049】

【化33】

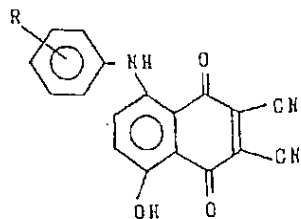
*



(ただし、Rは水素原子、アルキル基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基である)。

【0050】

【化34】

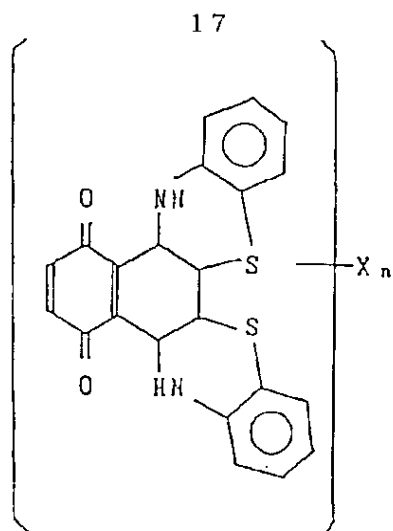


(ただし、Rは水素原子、アルキル基、アリル基又は置換アミノ基である)。

【0051】

【化35】

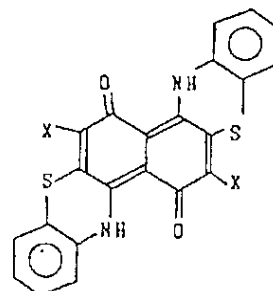
40



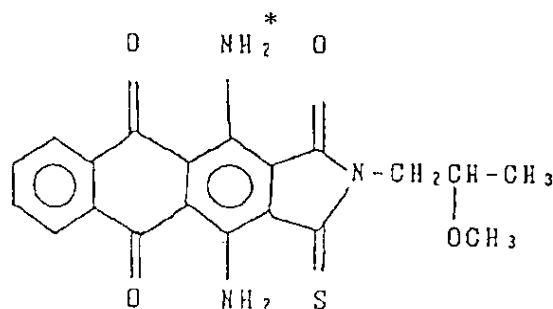
18

* (ただし、Xはハロゲン原子である。)、
【0052】
【化36】

10



(ただし、Xはハロゲン原子である。)、
【0053】
【化37】



これらの色素のうち、本発明の感熱記録材料に特に好ましく使用できるのはシアニン系色素である。尚、これらの色素は単独で使用しても二種以上を併用してもよい。

【0054】本発明において使用する電子供与性無色染料は、感熱層の透明性向上の観点、常温で電子受容性化合物との接触を防止するといった生保存性の観点（カブリ防止）、及び発色感度の制御の観点等から電子供与性無色染料をカプセル化して用いる。

【0055】本発明で使用するマイクロカプセルの製造には界面重合法、内部重合法、外部重合法の何れの方法をも採用することができるが、特に電子供与性無色染料等を含有した芯物質を水溶性高分子を溶解した水溶液中で乳化した後、その油滴の周囲に高分子物質の壁を形成させる乳化重合法を採用することが好ましい。

【0056】高分子物質を形成するリアクタントは油滴の内部及び／又は油滴の外部に添加される。高分子物質の具体例としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体等が挙げられる。好ましい高分子物質はポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートであり、特に好ましくはポリウレタン及びポリウレアである。高分子物質は2種以上併用することもできる。前記水溶性高分子の具体例としては、ゼラチン

※ン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

【0057】例えばポリウレアをカプセル壁材として用いる場合には、ジイソシアナート、トリイソシアナート、テトライソシアナート、ポリイソシアナートプレポリマー等のポリイソシアナートと、ジアミン、トリアミン、テトラアミン等のポリアミン、アミノ基を2個以上含むプレポリマー、ビペラジン若しくはその誘導体又はポリオール等とを、水系溶媒中で界面重合法によって反応させることにより容易にマイクロカプセル壁を形成させることができる。

【0058】又、例えばポリウレアとポリアミドからなる複合壁若しくはポリウレタンとポリアミドからなる複合壁は、例えばポリイソシアナートと酸クロライド若しくはポリアミンとポリオールを用い、反応液となる乳化媒体のpHを調整した後加温することにより調製することができる。これらのポリウレアとポリアミドとからなる複合壁の製造方法の詳細については、特開昭58-66948号公報に記載されている。

【0059】本発明においては、重合性基を有する電子受容性化合物及び近赤外吸収性重合開始剤を水に難溶性又は不溶性の有機溶剤に溶解せしめた後、これを界面活性剤を含有し水溶性高分子を保護コロイドとして有する水相と混合し、乳化分散した分散物の形で使用する。

【0060】この場合に使用される有機溶剤は、高沸点

オイルの中から適宜選択することができる。中でも好ましいオイルとしては、エステル類の他、ジメチルナフタレン、ジエチルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン、ジメチルビフェニル、ジエチルビフェニル、ジイソプロピルビフェニル、ジイソブチルビフェニル、1-メチル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、1-エチル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、1-プロピル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、トリアリルメタン（例えば、トリトルイルメタン、トリルジフェニルメタン）、ターフェニル化合物（例えば、ターフェニル）、アルキル化合物（例えば、ターフェニル）、アルキル化ジフェニルエーテル（例えば、プロピルジフェニルエーテル）、水添ターフェニル（例えば、ヘキサヒドロターフェニル）、ジフェニルエーテル等が挙げられる。これらの中でも特にエステル類を使用することが、乳化分散物の乳化安定性の観点から好ましい。

【0061】エステル類としては、磷酸エステル類（例えば、磷酸トリフェニル、磷酸トリクレジル、磷酸ブチル、磷酸オクチル、磷酸クレジルジフェニル）、フタル酸エステル（フタル酸ジブチル、フタル酸-2-エチルヘキシル、フタル酸エチル、フタル酸オクチル、フタル酸ブチルベンジル）テトラヒドロフタル酸ジオクチル、安息香酸エステル（安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸イソペンチル、安息香酸ベンジル）、アビエチン酸エステル（アビエチン酸エチル、アビエチン酸ベンジル）、アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、アゼライン酸ジオクチル、シュウ酸エステル（シュウ酸ジブチル、シュウ酸ジベンチル）、マロン酸ジエチル、マレイン酸エステル（マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル）、クエン酸トリブチル、ソルビン酸エステル（ソルビン酸メチル、ソルビン酸エチル、ソルビン酸ブチル）、セバシン酸エステル（セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル）、エチレングリコールエステル類（ギ酸モノエステル及びジエステル、酪酸モノエステル及びジエステル、ラウリン酸モノエステル及びジエステル、パルミチン酸モノエステル及びジエステル、ステアリン酸モノエステル及びジエステル、オレイン酸モノエステル及びジエステル）、トリアセチン、炭酸ジエチル、炭酸ジフェニル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホウ酸エステル（ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリペンチル）等が挙げられる。これらの中でも、磷酸トリクレジルを単独又は混合して使用した場合には電子受容性化合物の乳化分散安定性が特に良好であり好ましい。上記のオイル同志、又は他のオイルとの併用も可能である。

【0062】本発明においては、上記の有機溶剤に、更に低沸点の溶解助剤として補助溶剤を加えることもできる。このような補助溶剤として、例えば酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル及びメチレンクロライド等

を特に好ましいものとして挙げることができる。

【0063】これ等の成分を含有する油相と混合する水相に、保護コロイドとして含有せしめる水溶性高分子は、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができるが、ポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体等が好ましい。

【0064】又水相に含有せしめる界面活性剤は、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤の中から、上記保護コロイドと作用して沈澱や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。好ましい界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）等を挙げることができる。

【0065】本発明における乳化分散物は、上記成分を含有した油相と保護コロイド及び界面活性剤を含有する水相を、高速攪拌、超音波分散等、通常の微粒子乳化に用いられる手段を使用して混合分散せしめ容易に得ることができる。

【0066】又、油相の水相に対する比の値（油相重量／水相重量）は、0.02～0.6が好ましく、特に0.1～0.4であることが好ましい。0.02以下では水相が多すぎて希薄となり十分な発色性が得られず、0.6以上では逆に液の粘度が高くなり、取り扱いの不便さや塗液安定性の低下をもたらす。

【0067】上記のようにして調製した感熱層液を支持体上に塗布するに際しては、公知の水系又は有機溶剤系の塗液を用いる塗布手段が用いられる。この場合、感熱層液を安全且つ均一に塗布すると共に塗膜の強度を保持するために、本発明においては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デンプン類、ゼラチン、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリスチレン及びその共重合体、ポリエステル及びその共重合体、ポリエチレン及びその共重合体、エポキシ樹脂、アクリレート及びメタアクリレート系樹脂及びその共重合体、ポリウレタン樹脂並びにポリアミド樹脂等をマイクロカプセルと共に併用することもできる。

【0068】本発明で用いる支持体は透明であっても不透明であっても良い。透明な支持体は、透明性が高く且つ照射レーザービーム波長に吸収を示さないことが好ましい。支持体の厚みとしては、10 μ m～200 μ mのものが用いられる。

【0069】このような透明な支持体としては例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム

21

等のポリオレフィンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリアクリルフィルム、ポリカーボネートフィルム等が挙げられ、これらを単独或いは貼り合わせて用いることができる。

【0070】一方、記録材料の不透明な支持体としては紙、合成紙、アルミ蒸着ベース、前記透明な支持体に顔料等をコートしたもの等が挙げられる。この場合には、感熱層側からレーザービームが照射されて効率良く感熱層に吸収されるようにする為に、記録材料の不透明な支持体として、レーザービームの反射性が高いものを使用することが好ましい。

【0071】本発明に用いる支持体としては、特にポリエステルフィルムに耐熱処理、帯電防止処理を施したものが好ましい。本発明においては、支持体から感熱層全体が剥がれることを防ぐ目的で、マイクロカプセルなどを含有する感熱層を支持体上に塗布する前に、支持体上に下塗り層を設けることが望ましい。

【0072】下塗り層としては、アクリル酸エステル重合体、ポリ塩化ビニリデン、SBR、水性ポリエステル等を用いることができ、膜厚としては、0.1~0.5 μ mが望ましい。

【0073】これらの組成物からなる下塗り層は、ブレード塗布法、エアナイフ塗布法、グラビア塗布法、ロールコーティング塗布法、スプレー塗布法、ディップ塗布法、バー塗布法等の公知の塗布方法により塗布される。塗布量は1~20g/m²が好ましく、特に3~10g/m²とすることが好ましい。

【0074】又、感熱層には、必要に応じて、顔料、ワックス、硬膜剤等を添加しても良い。感熱層は電子供与性無色染料、重合性基を有する電子受容性化合物、近赤外吸収性重合開始剤が0.1~10gになるように塗布されることが及び該層の厚みが、1~10 μ mとなるように塗布されることが望ましい。更に、感熱層との接着により物理的に染料が転写するのを防ぐために、ワックス等のすべり剤を塗工する事もできる。又同様の目的で保護層を設ける事もできる。

【0075】本発明で用いられるレーザービームは、赤外領域にその波長をもつものが使用される。その具体例としては、ヘリウム-ネオンレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、YAGレーザー、半導体レーザー等が挙げられる。

【0076】本発明の記録材料は上記像露光をした場合は像露光後に熱現像処理を行う。この熱現像処理における加熱方法としては従来公知の様々な方法を用いることができる。加熱温度は一般に80°Cないし200°C、好ましくは100°Cないし160°Cである。加熱時間は1秒ないし5分、好ましくは3秒ないし1分である。また熱現像処理後に全面露光を行い非硬化部分を光硬化させても良い

22

【0077】本発明の記録材料の感熱層は、重合性基を有する電子受容性化合物及び近赤外吸収性重合開始剤を乳化物として含有した塗布液を塗布して形成されたものであるために透明性が高く、レーザービームを反射することが少ない。又、可視光領域の光吸収が少ない反面、赤外線を特に良く吸収する赤外線吸収色素を含有しているので記録材料の地肌の着色が少ない上赤外レーザーの吸収効率が高い。従ってレーザーを照射された感熱層の部分のレーザービームは効率良く吸収されるので、感熱層に含有されている近赤外吸収性重合開始剤からラジカルが発生し、重合性基を有する電子受容性化合物を容易に重合させ、その後の熱現像によりマイクロカプセルに内包されている電子供与性無色染料がマイクロカプセル外の重合しなかった電子受容性化合物と発色反応して良好な画像を形成する。

【0078】

【発明の効果】本発明の記録材料は、感熱層の透明性が高くレーザービームを反射することが少ない。又、感熱層に赤外線を特に良く吸収する赤外線吸収色素を含有しているため、記録材料の地肌の着色が無いにもかかわらず、赤外レーザーの吸収効率が高く、重合感度も高い為、高速且つ高画質の感熱記録を行うことができる。

【0079】

【実施例】以下本発明を実施例により更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

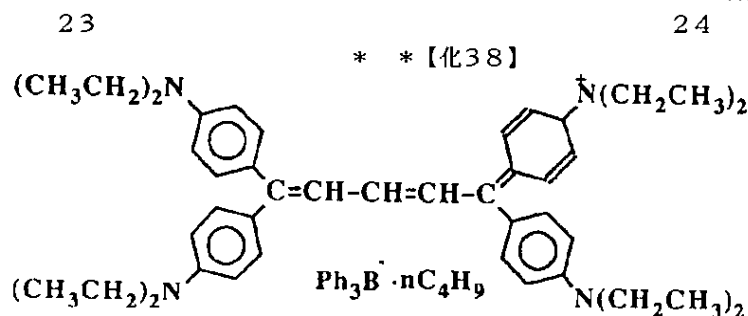
【0080】（実施例1）

1)．〔電子供与性無色染料カプセル液の調製〕
3，3'-ビス（1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル）フタリド8.9gを酢酸エチル16.9gに溶解し、タケネートD-110N（武田薬品工業株式会社製）20gとミリオネートMR200（日本ポリウレタン工業株式会社製）2gを添加した。この溶液を、8%のフタル化ゼラチン41gと10%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液1.4gの混合液に添加し、20°Cで乳化分散し乳化液を得た。得られた乳化液に水14gと2.9%のトリエチレンペンタミン水溶液71gを加え、攪拌しながら60°Cに加温し、2時間後に平均粒径0.5 μ mのカプセル液を得た。

【0081】2)．〔光硬化性組成物の乳化液の調製〕
近赤外吸収性重合開始剤として下記構造式（I）の近赤外吸収色素（IR820B）0.12gの酢酸イソプロピル3gの溶液に、電子受容性化合物として3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-（6-メタクリロイルオキシヘキシル）エステル8gを添加した。この溶液を、13%ゼラチン水溶液13gと2%ノニルフェノキシブタンスルホン酸ビス-2-エチルヘキシルエステルナトリウム塩水溶液0.8gとの混合液中に添加しホモジナイザー（日本精機株式会社製）にて10000回転で5分間乳化し光硬化性組成物の乳化液を得た。

構造式（I）

【0082】



【0083】3).〔感熱層用塗布液の調製〕

電子供与性無色染料カプセル4gと光感光性組成物の乳
 化液12gと15%ゼラチン水溶液12gとを混合し感
 熱層用塗布液を調製した。

【0084】4).〔保護層用塗布液の調製〕

10%ゼラチン水溶液4.5gと蒸留水4.5gと2%
 N-オクチルスルホニル-N-プロピルグリシンカリウ
 ム塩水溶液0.5gと2%のトリエチレングリコールモ
 ノn-ノニルフェニルエーテルモノソジウムスルホブ
 チルエーテル水溶液0.3gと2%N,N-ビス(ビニ
 スホニルアセチル)エチレンジアミン水溶液0.5gと
 サイロイド72(FUJIEREVEISON CHEM
 ICHAL LTD. 製)を塗布量が50mg/m²と
 なるだけの量を混合し保護層用塗布液を調製した。

【0085】5).〔試験サンプルの作成〕

厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルム
 支持体上に、感光感熱層用塗布液をコーティングバーを
 用いて塗布層の乾燥重量が8g/m²になるように塗布
 し、30°Cで10分間乾燥した。この層の上に保護層
 用塗布液をコーティングバーを用いて塗布層の乾燥重量
 が2g/m²になるように塗布し同様に乾燥してサンプ
 ルを得た。

【0086】上記の様に作成した感熱記録材料の感
 熱層側から波長830nmの半導体レーザービーム(G
 aAs 接合レーザー)を画像様に照射した。このレー
 ザーの出力は、感熱層表面で40mJ/cm²のエネルギー
 となるように調節した。その後、110°Cの熱板で5
 秒加熱したところ、鮮明なマゼンタ発色の画像が得られ
 た。画像濃度は、2.28で、非画像部の濃度は、0.
 10だった。また得られた画像の保存性を調べる為、4
 0°C、90RH%の条件下に24時間放置したところ、
 画像部の発色濃度は変化がなく、非画像部のカブリ濃度
 は0.13であった。

10※【0087】(実施例2) 実施例1で使用した3,3-
 ビス(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イ
 ル)フタリドの代わりにクリスタルバイオレットラク
 トンを使用した他は実施例1と全く同様にして感熱記録材
 料を作製し画像を記録して鮮明な青色画像を得た。得ら
 れた画像の発色部分の透過濃度をマクベス濃度計を用い
 て測定したところ2.23であった。

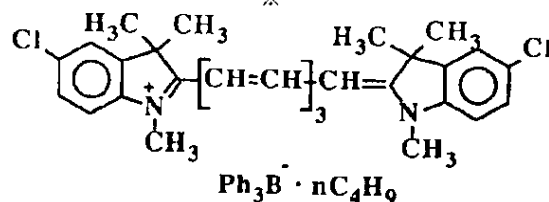
【0088】(実施例3) 実施例1で使用した重合性基
 を有する電子受容性化合物3-クロロ-4-ヒドロキシ
 安息香酸-(6-メタクリロイルオキシヘキシル)エス
 テルの代わりに、2-クロロ-4-(6-メタクリロ
 イルオキシヘキシルスルホニル)フェノールを使用した他
 は実施例1と全く同様にして感熱記録材料を作製し画像
 を記録して鮮明なマゼンタ発色画像を得た。得られた画
 像の発色部分の透過濃度をマクベス濃度計を用いて測定
 したところ2.15で、非画像部の濃度は、0.10だ
 った。また得られた画像の保存性を実施例1と同様にし
 て評価したところ、画像部の発色濃度は変化がなく、非
 画像部のカブリ濃度は0.10であった。

【0089】(実施例4) 実施例1で使用した近赤外吸
 収色素(IR820B)の代わりに、下記構造式(I
 I)の化合物を使用した以外は実施例1と全く同様にし
 て感熱記録材料を作製し画像を記録して鮮明なマゼン
 タ発色画像を得た。得られた画像の発色部分の透過濃度
 をマクベス濃度計を用いて測定したところ2.12で、非
 画像部の濃度は、0.10だった。また得られた画像の
 保存性を実施例1と同様に評価したところ、画像部の
 発色濃度は変化がなく、非画像部のカブリ濃度は0.
 10であった。

構造式(II)

【0090】

【化39】



【0091】(比較例1) 実施例1で使用した赤外線吸
 収色素を使用しない他は実施例1と全く同様にして記録★50

★材料を作製し画像を記録したところ、全く画像を記録す
 ることができなかった。